

## ⑫ 公表特許公報(A)

平4-500224

⑬ 公表 平成4年(1992)1月16日

⑭ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

審査請求 未請求

予備審査請求 有

部門(区分) 3(3)

C 08 F 226/10  
A 61 K 7/00  
7/06

MNN J

7242-4J  
9051-4C  
7038-4C※

(全 14 頁)

⑯ 発明の名称 耐加水分解性ビニルラクタム アミノアクリルアミド重合体

⑰ 特 願 平1-507657

⑱ 出 願 平1(1989)7月3日

⑲ 翻訳文提出日 平3(1991)2月25日

⑳ 国際出願 PCT/US89/02878

㉑ 国際公開番号 WO90/01920

㉒ 国際公開日 平2(1990)3月8日

優先権主張 ㉓ 1988年8月25日 ㉔ 米国(US) ㉕ 236395

㉖ 発 明 者 シー ジェン エス

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07652 バラマス プロス  
ベクト ストリート イー 107

㉗ 発 明 者 スミス テリー イー

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 モーリスタウン レイク  
ロード 143㉘ 出 願 人 ジーエイエフ ケミカルズ コ  
ーポレーションアメリカ合衆国 ニュージャージー州 07470 ウェイン アルブス  
ロード 1361

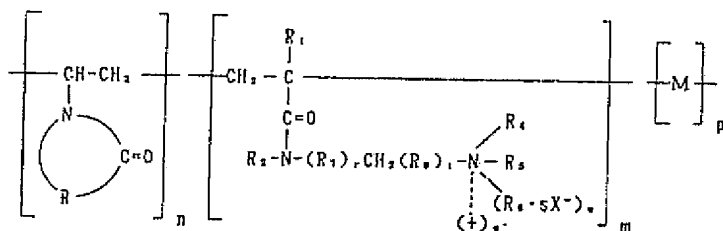
㉙ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

㉚ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), FR(広域特許), GB(広域  
特許), IT(広域特許), JP, KR, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許)

最終頁に続く

## 請 求 の 範 囲

1. 式:



(式中、Rは低級アルキルで随意に置換する3～8個の炭素原子を有するアルキレンを示し；R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ水素またはメチルを示し；R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ1～18個の炭素原子を有し、かつアルキルで随意に置換するアルキレンを示し；rとtの和は1または2を示し；R<sub>4</sub>およびR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して低級アルキルを示し；R<sub>4</sub>は1～8個の炭素原子を有するアルキル、アルアルキルまたはアルカリールまたは3～8個の炭素原子を有するN-アルキレンラクタムを示し；X<sup>-</sup>はハロゲン、SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびR<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>の群から選択する陰イオンを示し；Mは共重合性ビニル単量体を示し；nは10～99モル%の範囲の数を示し；mは1～90モル%の範囲

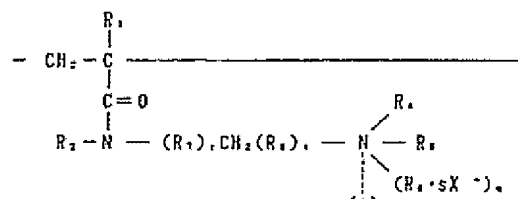
の数を示し；pは0～10モル%の範囲の数のおよびm+n+pの和は100を示し；qおよびq'は0または1の数を示し；sはX<sup>-</sup>における負電荷の数の逆数を示し；および下付き数字mで示された単量体の全量は1～100%第四級化したことを示す)で表わされる耐加水分解性重合体。

2. pを0とし、qを1とし、下付きmで示す反復単位を少なくとも20%第四級化した請求の範囲1記載の重合体。

3. 下付きmで示す反復単位を50～100%の範囲で第四級化した請求の範囲2記載の重合体。

4. Rを複素環において3～5個の炭素原子を有するアルキレンとした請求の範囲2記載の重合体。

5. 式:



特表平4-500224 (2)

で表わされるアミノアクリルアミド部分を、N-〔3-(ジメチルアミノ)プロピル〕メタクリルアミド、N-〔3-(ジメチルアミノ)プロピル〕アクリルアミド、(3-メタクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロリド、(3-メタクリルアミドプロピル)エチルジメチルアンモニウムエチルサルフェート、3-〔ジメチル-(3-メタクリルアミドプロピル)アミノ〕プロパンスルホン酸の内塩、(3-メタクリルアミドプロピル)ジメチル(2-オキソピロリジン-1-イル)メチル)アンモニウムハロゲン化物、N-〔3-(ジメチルアミノ)-1,1-ジメチルプロピル〕アクリルアミド、N-〔4-(ジメチルアミノ)-1,1-ジメチルブチル〕メタクリルアミド、N-〔3-(ジメチルアミノ)-3,3-ジエチルプロピル〕アクリルアミド、N-〔4-(ジメチルアミノ)-4,4-ジエチルブチル〕メタクリルアミド、(3-アクリルアミド-3-メチルブチル)トリメチルアンモニウムブロミド、(3-メタクリルアミド-3-エチルブチル)トリメチルアンモニウムクロリドおよび(4-アクリルアミド-3-メチルブチル)トリメチルアンモニウムクロリドからなる群から誘導した請求の範囲1記載の重合体。

13. Rを $-(CH_2)_p-$ とし；pおよびtを0とし；およびR<sub>1</sub>を $-(CH_2)_t-$ とした請求の範囲1記載の重合体。

14. 請求の範囲11に記載する重合体、7%以下の複素環に3~8個の炭素原子を有する残留N-ビニラクトム単量体およびジ低級アルキルアミドアルキルアクリレートの水溶液状態で含む重合体組成物。

15. 重合体が2%以下の前記残留N-ビニラクトム単量体および前記アクリルアミドを含む請求の範囲14記載の重合体組成物。

16. 前記水溶液が約10~50%の範囲の前記重合体を含む請求の範囲15記載の重合体組成物。

17. ヘアおよびスキンコンディショニング有効量の請求の範囲1の重合体を化粧用配合物に添加する方法。

18. ヘアおよびスキンコンディショニング有効量の請求の範囲14の重合体組成物を化粧用配合物に添加する方法。

6. qを1とし、および $-R_1 \cdot X^-$ をジアルキルサルフェート、アルキルスルホン酸、ハロゲン化ベンジル、ハロゲン化アルキル、N-メチレンラクトムハロゲン化物、複素環式スルホネートおよびラクトンからなる群から選択した請求の範囲1記載の重合体。

7.  $-R_1 \cdot X^-$ を塩化メチルとした請求の範囲6記載の重合体。

8.  $-R_1 \cdot X^-$ をジエチルサルフェートとした請求の範囲6記載の重合体。

9.  $-R_1 \cdot X^-$ を1,2-オキサチオラン-2,2-ジオンとした請求の範囲6記載の重合体。

10.  $-R_1 \cdot X^-$ をクロロメチルピロリジノンとした請求の範囲6記載の重合体。

11. 前記重合体は50~99%のn；1~50%のmおよび0~10%のpを含む請求の範囲1記載の重合体。

12. pを0とした請求の範囲11記載の重合体。

19. ヘアおよびスキンコンディショニング有効量の請求の範囲16の重合体組成物を化粧用配合物に添加する方法。

20. 約0.05~約8重量%の範囲の請求の範囲1の重合体を含む化粧用配合物。

21. 約0.05~約8重量%の範囲の請求の範囲2の重合体を含む化粧用配合物。

22. 約0.05~約8重量%の請求の範囲11の重合体を含む化粧用配合物。

23. 前記配合物をヘアトリートメント組成物とした請求の範囲22記載の化粧用配合物。

## 耐加水分解性ビニルラクタム アミノアクリルアミド重合体

第1の観点において、本発明は新規な耐加水分解性(hydrolysis resistant)高分子重合体に関する。他の観点において、本発明はかかる重合体の調製に関し、更に他の観点において上記重合体をヘアスプレー、ヘアコンディショナー、ヘアセッティングローション(hair setting lotions)、スキンモイスチュライザー(skin moisturizers)、サンローション(suntan lotions)などのような化粧品用配合物に使用する方法に関する。

ビニルラクタムを含有する多くの合成重合体は、最近、化粧品用配合物および繊維処理用配合物(textile formulations)に用いて、他の有効成分の高い浸透性を与え、ヘアスプレー、セッティングローションなどに増粘(body)および定着(holding)力を与え、およびスキンおよびボディーコンディショナーに軟化性(softening)および加湿性(moistening)を与えている。多くのこれらの合成重合体は米国特許明細書第3,954,960および3,914,403号に記載されているようにビニルラクタムおよびアクリレートまたはメタクリレート単量体を含んでいる。これらの共重合体は高湿度条件下において優れたヘア付着性および

定着性(set hold)を与えるが、化粧品用配合物に7以上のpHで配合した場合および/または高められた温度、例えば40℃以上の温度にかなりの時間にわたって維持した場合に過度の加水分解を与える。加水分解は重合体をアルコールアミンに分解し、この結果として粘度を有意に下げ、これに付随して有益な特性を低下する。

米国特許明細書第4,057,533号に記載されている重合体は上述する欠点を幾分解消しているが、この米国特許におけるアミノメチルアクリルアミド部分を含有するかかる重合体は不安定であり、かつ加熱の際に(米国特許明細書第2,344,834号)または水の存在において(F.V. ディーヴィス氏「Journal of the Society of Dyers and Colourists」Vol. 63、ページ260(1947)；およびJ.L. モイリエト、B. エリエおよびW. ブラック氏「SURFACE ACTIVITY」第2版、ページ241(1961)、ヴァンノストラッドプレス社)メチロールアミンおよびアンモニウム塩に分解する。

本発明の目的は上述する利益を犠牲にすることなく上述する欠点を除去することである。本発明の他の目的は化粧品用配合物および繊維処理液(textile treating solution)に用いるのに適当な新規な重合体を提供することである。

また、本発明の他の目的は上述する重合体を工業的に、かつ

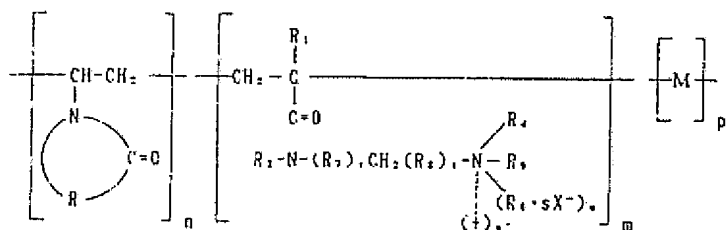
経済的に実施しうる方法を提供することである。

また、本発明の他の目的は本発明の重合体の特別の使用を提供することである。

これらおよび他の目的は次の記載から明らかになる。

## 発明の開示

本発明は次式で示す構造を有する耐加水分解性高分子重合体を得ることにある：



(式中、Rは低級アルキルで随意に置換する3～6個の炭素原子を有するアルキレンを示し；R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ水素またはメチルを示し；R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>はそれぞれ1～18個の炭素原子を有し、かつアルキルで随意に置換するアルキレンを示し；rとtの和は1または2を示し；R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>はそれぞれ独立して低級アルキルを示し；R<sub>7</sub>は1～8個の炭素原子を有するアルキル、アルアルキルまたはアルカールまたは3～8個の炭素原子

を有するN-アルキレンラクタムを示し；X<sup>-</sup>は塩素、異素、酸素、S<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、HSO<sub>2</sub>およびR<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>の群から選択する陰イオンを示し；Mは共重合性ビニル単量体を示し；nは1～99モル%の範囲の数を示し；mは1～90モル%の範囲の数を示し；pは0～20モル%の範囲の数およびm+n+pの和は100を示し；qおよびq'は0または1の数を示し；sはX<sup>-</sup>における負電荷の数の逆数を示し；および下付き数字mで示された単量体の全量は1～100%第四級化した(quarterized)ことを示す)。

これらの重合体生成物のうち、Rが3～5個の炭素原子を有するアルキレンを示し、およびpが0の数を示し、下付き数字nで示された単量体が少なくとも20%第四級化にされる重合体生成物が好ましい。このグループの最も好ましい生成物は上記単量体が少なくとも30%第四級化されたもので、50～100%第四級化された単量体が最も望ましい。

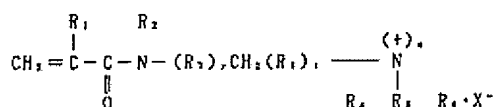
上述する重合体は多くの有益な特性を保有しており、このうち、粘度を高める能力を有し、またアルカリ性溶液において加水分解に抵抗する能力を有し、同時に化粧品用配合物およびパーソナルケア配合物(personal care formulation)にヘアおよびスキンコンディショニング能力を付与することができる。また、重合体は優れたヘアおよびスキン実質性(substantivity)を有し、このためにこれらのコンディショニング効果を長期間

にわたって持続することができる。重合体の耐フレーキング(resist flaking)はヘアにソフトで、絹のような手ざわりを与え、かつ良好なヘアおよびスキン加湿性を与える。本発明の目的のために、用語の「コンディショニング」とは加湿する、柔らかにする、清浄にする、浸透する、つやを増す、毛をすきやすくする、毛を均染する、染料定着するなどの機能を含むことを意味する。

本発明の重合体は、ビニルラクタム、第三アミノアクリルアミドまたは第四級化(quaternized)アミノアクリルアミドおよび必要に応じて異なるビニル単量体を反応させ、および生成物をプロセスの生成物として回収するか、またはすべてのまたは一部の非第四級化(non-quaternized)重合体を有機第四級化剤(organic quaternizing agent)で処理してアミンを少なくとも20%第四級化(quaternization)することによって作ることができる。

本発明の重合体を作るのに用いる適当なラクタム単量体としては、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピペリドン、4-メチル-N-ビニルピロリドン、3, 5-ジメチル-N-ビニルカプロラクタム、N-ビニル-ヘキサヒドロ-2-アゼピノン、N-ビニル-オクタヒドロ-2-アゾシノン(azocinone)、N-ビニルオクタヒドロ-

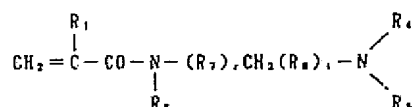
ンジル、例えば塩化ベンジル、臭化ベンジルおよび沃化ベンジル；ハロゲン化アルキル、例えば塩化メチル；N-ハロ低級アルキルラクタム、例えばN-クロロメチルピロリドン、N-ブロモエチルカプロラクタムなど；複素環式スルホネート、例えば1, 2-オキサチエタン(oxathietane)-2, 2-ジオン、N-(3-(ジメチルアミノ)-1, 1-ジメチルプロピル)アクリルアミド、N-(4-(ジメチルアミノ)-1, 1-ジメチルブチル)メタクリルアミド、N-(3-(ジメチルアミノ)-3, 3-ジエチルプロピル)アクリルアミド、N-(4-(ジメチルアミノ)-4, 4-ジエチルブチル)メタクリルアミド、1, 2-オキサチオラン(oxathiolane)-2, 2-ジオン、1, 2-オキサチアン(oxathiane)-2, 2-ジオン；ラクトン、例えばβ-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトンなどを挙げることができる。一般に、任意の有機第四級化剤は本発明の第四級N-ビニルピロリドン共重合体の製造に用いることができる。第四級化アミノアクリルアミド コモノマーは次の一般式で示しことができる：



特表平4-500224 (4)

2-アゾニノン(azoninone)、N-ビニルデカヒドロ-2-アゼシノン(azecinone)など、およびその混合物(この場合、N-ビニルピロリドンは大部分のラクタム部分を含む)を挙げることができる。これらのうち、N-ビニルピロリドン；およびN-ビニルカプロラクタムおよびN-ビニルピロリドン単量体の環状置換アルキル誘導体が好ましく、特にN-ビニル-2-ピロリドンが好ましい。

本発明の重合体を作るのに有用な第三アミノアクリルアミド コモノマーは次式で示す第三アミノアクリルアミドおよびメタクリルアミドを包含する：



(式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, r および t は上記と同様の意味を有する)。適当な単量体としては上記非第四級化単量体、および適当な有機第四級化剤で第四級化した相当する単量体を包含し、かかる適当な有機第四級化剤としてはジアルキルサルフェート、例えばメチルエチルサルフェート、ジエチルサルフェート、ジメチルサルフェートなど；アルキルスルホン酸、例えばメチルスルホン酸、エチルスルホン酸など；ハロゲン化ベ

(式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, r, t および q' は上記と同様の意味を有する)。

コモノマーとして用いるアミノアクリルアミドとしては、例えばN-(12-(ジメチルアミノ)ドデシル)メタクリルアミド；N-(18-(ジメチルアミノ)オクタデシル)メタクリルアミド；N-(8-(ジメチルアミノ)オクチル)メタクリルアミド；N-(7-(ジメチルアミノ)ヘプチル)アクリルアミド；N-(14-(ジメチルアミノ)テトラデシル)アクリルアミド；N-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)メタクリルアミド；N-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)アクリルアミド；N-(4-(ジプロピルアミノ)ブチル)メタクリルアミド；N-(3-(メチルブチルアミノ)プロピル)アクリルアミド；N-(2-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)エチル)アクリルアミド；N-(4-(4-ジエチルアミノ)ブチル)ブチル)アクリルアミドなどおよびこれらの相当する第四級化塩およびこれらのコモノマーの混合物を挙げることができる。上述するコモノマーのうち、N-(3-(ジメチルアミノ)アルキル)メタアクリルアミドおよびアクリルアミド、およびこれらの第四級化ハロゲン化物、硫酸塩およびスルホン酸塩が好ましい。これらのうち、N-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)メタクリルアミド；(3-メタクリルアミドプロピル)

トリメチルアンモニウム クロリド；(3-アクリルアミド-3-メチルブチル)トリメチルアンモニウム ブロミド；(3-メタクリルアミド-3-エチルブチル)トリメチルアンモニウム クロリド；(4-アクリルアミド-3-メチルブチル)トリメチルアンモニウム クロリド；(3-メタクリルアミド-プロピル)エチル ジメチルアンモニウム エチルサルフェート、およびN-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミドの1, 2-オキサチオラン-2, 2-ジオン塩およびN-ハロアルキルピロリドン塩が好ましい。

上記式中Mで示す任意のビニル単量体にはN-ビニルピロリドンと共重合することのできる任意のビニル単量体を包含することができる。それ故、例えば適当なビニル単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸およびそのエステル、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレートなど；ビニル芳香族単量体、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなど；酢酸ビニル；塩化ビニリデン；アクリロニトリルおよびそのアルキル置換誘導体；メタクリロニトリルおよびその置換誘導体；アクリルアミド、メタクリルアミドおよびそのN-置換誘導体；塩化ビニル、クロトン酸およびそのエステル；第三アミノアクリレートおよび第三アミノメタクリレート、例えばジメチルアミノエチルアクリレートまたはメタクリレート、ジメチルアミノ

プロピルアクリレートまたはメタクリレート、ジエチルアミノブチルアクリレートまたはメタクリレートなどを挙げることができる。

本発明の好ましい新規な第四級化重合体は、A. 50~99モル%のビニルラクタム；B. 1~50モル%の第四級化および/または非第四級化低級アルキルアミノアルキルアクリルアミドまたはメタクリルアミド（少なくとも20%が第四級化されるのが好ましい）；およびC. 0~10モル%のビニルピロリドンと共重合することのできるビニル単量体から誘導した反復構造単位を有するように特徴付けることができる。

また、重合体組成物には重合体固形分の7%以下、好ましくは2%以下の少量の残留単量体を含有することができる。ヘアトリート製品に混入する場合には、過剰の第四級化部分が髪の手ざりやすさを妨げ、およびしばしばヘアトリートメント組成物に見られるように、重合体を陰イオン物質、例えばラウリル硫酸ナトリウムまたはラウリル硫酸アンモニウム、ラウリルエチルサルフェート、トリエタノールアミンその他との相容性を低下するから、重合体生成物の第四級化部分を50%以上にしないように制限するのが望ましい。

本発明の重合体は、ビニルラクタム、好ましくはビニルピロリドンおよびアミノアクリルアミドまたはアミノメタクリルア

ミド コモノマーの溶液を、第四級化または非第四級化形態に、異なる共重合性ビニル単量体の存在でまたは不存在で、二重結合を介して重合する条件を与えることによって便宜に作ることができる。それ故、例えば反応を遊離基開始剤の作用によって適当に開始することができ、一旦、反応が開始すると、重合は発熱的に進行する。本発明の共重合体の製造に有利に使用でき、かつ適当に用いることのできる適当な遊離基開始剤としては、例えば有機および無機過酸化物および過酸エステル化合物、例えば過酸化水素、ラウリル パーオキシド、デカノイル パーオキシド、ジ-1-ブチル パーオキシド、1-ブチル パーオキシビバレートなど、脂肪族アゾ化合物、例えばアゾビスイソブチロニトリル、および重合技術において周知の他の遊離基開始剤を挙げることができる。

本発明における重合反応は溶液状態で行う。従って、連鎖移動反応により単量体の重合を有意に妨げない低沸点の溶剤を適当に用いることができる。特に、ヘアスプレー、ヘアコンディショナーなどの使用に用いることのできる代表的な溶剤は低級アルコールまたは水である。しかしながら、またアセトン、2-ブタノンなどのような他の溶剤を重合において適当に用いることができる。

重合反応は約14~約50psig、約40~約130℃の温度で約1~

約20時間にわたって行う。反応条件の範囲外で行うのを避け、かつ所望の高分子量の共重合体を得るために、反応は温度範囲、例えば約50~約80℃の範囲の下限で重合を行うのが好ましい。重合反応は、遊離酸系の不存在で、好ましくは窒素、アルゴンなどのような不活性ガスのブランケット下で、大気圧下で行うのが好ましい。

上述するように、本発明の重合体は第四級化にまたは非第四級化にすることができる。例えば、約20~100%、好ましくは約50~100%の範囲の第三アミノアクリルアミド コモノマーを第四級化状態にすることができる。第四級化部分は、使用する第三アミノアミドから主としてなる約1~約80重量%の有機第四級剤を用いてラクタムと重合する前または後に形成することができる。予め第四級化した(prequaternized)単量体を得るためには、第三アミノアクリルアミドを第四級化剤と大気圧下、約20~約120℃の範囲の温度で、所望量の塩生成物が得られるまで反応する。重合体生成物の生成後、第四級化は、同じ温度および圧力条件下で行う。

適当な第四級化剤としては、例えばジ低級アルキルサルフェート、 $C_1-C_{11}$ アルキル ハロゲン化物、ジメチルスルホネートなどを挙げることができる。重合に用いる開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ラウロイル パーオキシ

ド、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、 $\alpha$ -ブチルパーベンゾエート、 $\alpha$ -ブチルパーオキシビバレートおよび他のパーオキシタイプの開始剤を挙げることができる。

上述するように、本発明の新規の重合体は、高分子被膜形成材料についての上記重合技術によって便宜に、かつ経済的に得ることができる。この場合、本発明により生成する重合体は、一般に19~150の範囲、好ましくは30~120の範囲のフィッケンチャーのK値を有し、このK値は15,000~5,000,000の範囲、好ましくは50,000~3,000,000の範囲の平均分子量にほぼ相当する。これらの非第四級化形態のまたは第四級化塩の形態の上記共重合体は、ヘアスプレー樹脂として極めて有用であり、この樹脂は透明で、可撓性で、水溶液およびアルコール性溶液から被膜を除去しやすく、かつ10またはこれ以上のpHおよび高められた温度での加水分解に抵抗する。

本発明の共重合体の分子量は、反応物、開始剤、溶剤および重合条件、特に温度の特定選定によって変えることができ、高分子重合体の形成に低い温度を用いて行うことができる。

本発明の新規な共重合体の生成においては、遊離基開始剤の作用によって開始するビニル重合により生成する共重合体を得るために、単量体を上述する割合で混合する必要がある。一般に、共重合体は数時間、例えば約10時間より短い時間で生成す

る。

また、本発明における重合体生成物は化粧用クリームおよびローションに、およびヘアトリートメント組成物について増粘および加湿を与える粘度上昇剤として用いることができる。ヘアスプレー、ヘアセッティングローション、ヘアおよびスキンコンディショナーおよび他のパーソナルケア製品のような標準配合物に混入する場合には、重合体生成物の使用量は全配合物に対して約0.05~約8重量%の範囲にすることができる。上述する望ましい効果を達成するには、通常、4重量%以下で十分である。本発明における重合体またはその混合物は、約10~約30%の重合体を含有する水溶液として化粧用配合物に有利に加えることができる。

次に、本発明を特定例および好適例に基づいて説明するが、本発明の範囲を制限するものでない。

例1~8 ジエチルサルフェートにより第四級化したビニルピロリドン/N-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)メタクリルアミドの製造

8種類の第四級化共重合体を、表Iに示す種々の量の単量体および第四級化剤を混合して調製した。これらの反応を次のように行った：

機械的攪拌機、滴下漏斗、冷却器および温度計を具えた1ℓ

四口丸底フラスコに、600 gの蒸留水および表Iに示すN-ビニルピロリドン(VP)を装填した。溶液を窒素ガスで清浄にして酸素の存在しない雰囲気にし、62℃で半時間にわたり加熱し、しかる後に2 gのN-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)メタクリルアミド(DMAPMAA)および10滴(0.2 g)の $\alpha$ -ブチルパーオキシビバレートを反応フラスコに添加した。次いで、溶液を67℃に加熱した。表Iに示す全量のうちの残部のDMAPMAAをフラスコに2時間にわたって滴下した。溶液を更に3時間にわたり67℃で攪拌し、しかる後43℃に冷却し、ジエチルサルフェート(DES)を15~30分間にわたって導入した。43℃で3時間経過後、溶液を室温に冷却し、一夜にわたり攪拌した。

各生成混合物を溶液として回収した。

表 I

例	VP (g)	DMAPMAA (g)	DES (g)	生成した第四級化アミドの収量 (%)
1	135	7.87	7.13	100
2	105	23.61	21.39	100
3	75	39.35	35.65	100
4	135	10.32	4.18	50
5	105	30.97	14.03	50
6	75	51.62	23.38	50
7	120	15.74	14.26	100
8	120	15.74	14.26	100

例1~8の相当する非第四級化重合体を、第四級化剤を加えずに、同様に処理して作った。これらの非第四級化重合体はパーソナルケア配合物に用いた陰イオン成分によって良好な髪のすきやすさを示し、かつポリビニルピロリドンによってスキンおよびヘア実質性が改善されていたけれども、その部分的または完全第四級化された生成物のような効果は示されなかった。

例9~18 塩化メチルで第四級化したビニルピロリドン/N-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)メタクリルアミドの製造

第四級化共重合体を、表IIに示すように種々の量の単量体お

特表平4-500224(7)

## 第 II

例 No	VP (g)	水 (g)	DHAPMAA (g)	HAPTAC (g) (50%水溶液)	生成第四級 アミドの収量 (%)
9	120	600	30	0	0
10	120	570	0	60	100
11	135	585	0	30	100
12	105	555	0	90	100
13	75	525	0	150	100
14	135	592.5	7.5	15	50
15	105	577.5	22.5	45	50
16	75	562.5	37.5	75	50
17	135	585	0	30	100
18	75	525	0	150	100

例 9 ~ 18 の相当する非第四級化重合体を、上記 HAPTAC 溶液における HAPTAC (3-メタクリルアミドプロピル) ジメチルアンモニウムクロリドを N-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)メタクリルアミド (DHAPMAA) の代りに用いる以外は同様に処理して作った。

例 1 ~ 18 において、反応器から得た重合体生成混合物を分析し、この結果、表 III に示す特性を有することを確めた。

## 表 III

重合体 例 No	外 観	(1)の 重量%	(2)の 重量%	残留 VP の 重量% (3)	ブルックフィー ルド粘度 (CP) (4)	固有粘度 (dl/g) (5)
1	澄んでいた	90/10	0/100	0.005	6500	1.33
2	"	70/30	0/100	1.53	9000	1.78
3	"	50/50	0/100	1.30	1250	1.26
4	"	90/10	50/50	3.50	5500	1.56
5	"	70/30	50/50	4.40	10800	1.92
6	"	50/50	50/50	4.00	1740	1.28
7	濁りをおびていた	80/20	0/100	1.53	4300	1.31
8	"	80/20	0/100	3.00	3700	1.39
9	澄んでいた	80/20	100/0	3.00	6920	1.81
10	"	80/20	0/100	4.20	2480	1.52
11	濁りをおびていた	90/10	0/100	3.30	4800	1.37
12	澄んでいた	70/30	0/100	3.40	2800	1.39
13	濁りをおびていた	50/50	0/100	2.60	550	1.06
14	澄んでいた	90/10	50/50	2.60	10500	1.74
15	"	70/30	50/50	4.50	28500	2.53
16	"	50/50	50/50	4.90	1600	1.80
17	濁りをおびていた	90/10	0/100	6.60	2900	1.48
18	澄んでいた	50/50	0/100	3.80	800	1.26

- (註) (1) ビニルピロリドン/全 DHAPMAA およびそのサルフェートまたはクロリド  
 (2) DHAPMAA / DHAPMAA サルフェートまたはクロリド  
 (3) 滴定により測定  
 (4) LVE ブルックフィールド粘度計: スピンドル #4, rpm 15, 30 および 60 (25°C) で使用  
 (5) 0.1M LiNO<sub>3</sub> 水溶液中、25°C で測定

よび第四級化剤を混合して作った。これらの反応を次のように行った。

機械的攪拌機、冷却器、温度計および滴下漏斗を具えた 1 l 四口丸底フラスコに、表 II に示すように蒸留水および VP を導入した。溶液を攪拌し、窒素ガスで清浄にし、62°C までの温度に半時間にわたり加熱した。非第四級化アミド (DHAPMAA) および HAPTAC (バージニア ケミカル コーポレーション販売の 100 % 第四級化 DHAPMAA の 50 % 水溶液) をビーカーに加えて混合し、この生成した溶液 2 g および 10 滴 (0.2 g) の  $\alpha$ -ブチルパーオキシジバレート (0.2 g) の  $\alpha$ -ブチルパーオキシジバレートを反応フラスコに添加した。この際、生成溶液を 67°C に加熱した。次いで、表 II に示す全量の中の残りの DHAPMAA および HAPTAC 溶液を滴下漏斗を介してフラスコに 2 時間にわたって添加した。添加完了後、溶液を更に 3 時間にわたり 67°C で攪拌した。最後に、溶液を室温に冷却し、一夜にわたって攪拌した。

第四級化生成物を液体として回収した。

上記生成物における残留ビニルピロリドン含有量は、充填カラム (packed column) の生成物の精製により、または合成プロセスの改良により、例えば触媒の添加量を増やすことにより、最終反応温度を高めることにより、単量体の添加を制御することにより、反応の最終段階に開始剤を添加することにより、反応時間を長くすることにより、またはこれらの手段または任意の他の便利な技術と組み合わせることによって減少することができる。

**例 19** ジエチルサルフェートで 100 % 第四級化したビニルピロリドン / N-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)メタクリルアミドの製造

機械的攪拌機、滴下漏斗、冷却器および温度計を具えた 1 l 四口丸底フラスコに、500 g の脱イオン水および 75 g の VP を充填し、61°C に加熱した。この溶液を窒素ガスで半時間にわたり清浄にし、しかる後に 39.4 g の DHAPMAA および 60 g の脱イオン水を次のようにして添加および混合した。特に、40 滴の混合溶液 10 滴 (0.2 g) の  $\alpha$ -ブチルパーオキシジバレートを反応フラスコに添加し、溶液を 66°C に加熱し、次いで残りの DHAPMAA 溶液を 2.5 時間にわたって導入した。添加完了後、この混合溶液に 5 滴 (0.1 g) の  $\alpha$ -ブチルパーオキシジバレートおよび 40 g の脱イオン水を加えた。混合物を 66°C で 2 時間にわたって攪拌

した後、反応フラスコを43℃に冷却し、35.6gのジエチルサルフェートを約25分間にわたって添加し、更に攪拌を43℃で3時間にわたって継続し、しかる後に混合物を室温に冷却した。

第四級化生成物を液体として約99%収率で回収した。

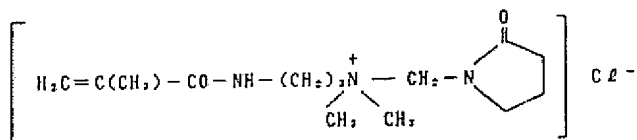
20%溶液中、50%VPを含有する第四級化生成物は、0.17重量%の残留VP；0.70重量%の残留DMAPMAA；3600cpsのブルックフィールド粘度（#4スピンドル、30rpm（25℃で））；pH 3.4；および120のD25-2ハンダーラプ（Hunterlab）比色計で測定したAPHAカラーを有するのを確めた。

#### 例20

例9～18に記載するように、ポリビニルピロリドンは第三アミノアクリルアミドの予め第四級化した塩で重合することができる。第四級化N-〔3-（ジメチルアミノ）プロピル〕メタクリルアミド単量体を次のようにした作った。

冷却器、機械的攪拌機、温度計および滴下漏斗を具えた1ℓ四口丸底フラスコに、50g（0.294モル）のDMAPMAAおよび530gのトルエンを装填した。1，2-オキサチオラン-2，2-ジオン（PS）、38.4g（0.294モル）を約40℃で溶融し、20分間にわたって滴下した。この混合溶液を半時間にわたり還流しながら加熱し、室温に冷却した。溶液を更に4.5時間にわたり攪拌し、濾過後、沈殿生成物を回収し、アセトンで洗浄し、真空

生成物：

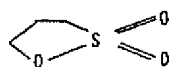


この生成物は（3-メタクリルアミドプロピル）ジメチル（2-オキソ-2-ピロリジン-1-イル）メチルアンモニウムクロリドであることをIRおよびH-1により確認し、定量的収率で回収した。

上述する任意のアクリルアミドまたはメタクリルアミドは、例1～18および21～22において置換して相当する共重合体生成物を得ることができ、また上述する塩コモノマーを例20において置換して本発明の相当する第四級化生成物を得ることができる。

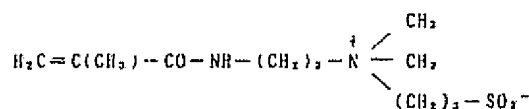
#### 例22

ジエチルサルフェートを次式の1，2-オキサチオラン-2，2-ジオン：



炉中50℃で乾燥した。

生成物：



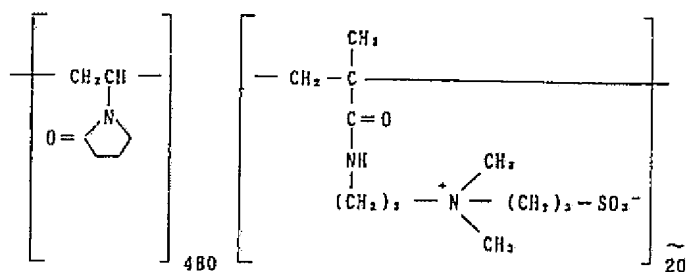
この生成物は、3-〔ジメチル（3-メタクリルアミノプロピル）アミノ〕プロパンスルホン酸の内塩(inner salt)であることをIR、H-1 NMR およびC-13 NMRで確認し、定量的収率で回収した。

#### 例21

N-〔3-（ジメチルアミノ）プロピル〕メタクリルアミドの他の第四級化塩単量体を次のようにして作った。

温度計、冷却器、滴下漏斗および機械的攪拌機を具えた1ℓ四口丸底フラスコに、33.62g（0.198モル）のDMAPMAAおよび500mlのトルエンを装填し、混合し、しかる後26.4g（0.198モル）のクロロメチルピロリドン（CMP）を滴下漏斗から20分間にわたり滴下した。発熱反応を生じ25～38℃の温度に上昇した。生成物が白色沈殿物として溶液から10分間で生成した。溶液を更に5時間にわたって室温で攪拌し、生成物を濾過した後に分離し、真空炉中50℃で乾燥した。

で置換する以外は例1を繰返し行った。共重合体は次式で示すことができる：

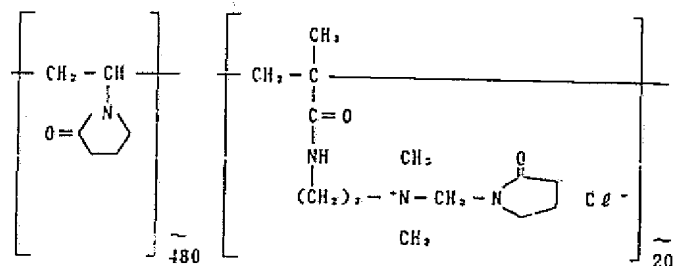


この共重合体は3-〔ジメチル（3-メタクリルアミドプロピル）アミノ〕プロパンスルホン酸の内塩であることをIR、H-1 NMR およびC-13 NMRで確認し、定量的収率で回収した。

#### 例23

ジエチルサルフェートをN-クロロメチルピロリドンで置換し、および溶剤として水をジメチルスルホキシドで置換する以外は例1を繰返し行った。生成物は次の式を有していた：





この生成物は(3-メタクリルアミドプロピル)ジメチル((2-オキソピロリジン-1-イル)メチル)アンモニウムクロリドであることをIRおよび<sup>1</sup>H-NMRで確認し、定量的収率で回収した。

#### 例24

pH 5~7を有する20%活性水溶液としてのN-ビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体は中性または酸性基配合物において安定であるが、しかしこの安定性はpHの上昇により減少する。従って、この共重合体を化粧用配合物、洗剤(cleaners)、抗生物質およびヘアトリートニング配合物に上記共重合体の優れた特性を保有するヘアパーマ、染髪料、発汗抑制剤、スキンクリーム、防腐剤、清浄液(cleansing solutions)のようなアルカリ性配合物として用いる場合に

表 IV

重合体、 例 No	温度 (°C. / pH)	%加水分解 (月)			
		1	2	3	4
16	45/10	5	12	—	22
16	25/10	5	12	—	8.8
16	45/7	5	8	—	18.8
16	25/7	5	8	—	10.8
6	45/10	5	3	—	10
6	25/10	5	3	—	4
6	45/7	5	10	—	16
6	25/7	5	10	—	8
24	45/10	30		51.0	90
24	25/10	14		14.4	30.6
24	45/7	8.5		15.6	22.9
24	25/7	0		0	4.8

上表に示すように、本発明の重合体は高められた温度および7以上のpHの条件下で極めて安定であることがわかる。本発明の重合体におけるアミノ結合は例24の第四級化重合体のエステル結合より加水分解に抵抗することを確めた。

#### 特表平4-500224(9)

は、陽イオン重合体を必要とする。本発明の重合体はこの必要性を満たしており、かつ次の表IVに示すようにpH 10またはこれ以上で極めて安定であり、この場合上記例の重合体を約45.000cpsのブルックフィールド粘度(25°C)を有するジエチルサルフェートで50%第四級化したN-ビニルピロリドン/ジメチルアミノメタクリレート共重合体、黄色液体(80VP/20DMAEMA)と比べた。

この試験についての重合体は、所望のpH 10を得るまで50%活性水酸化ナトリウム溶液を滴下することによって、または同様にpH 7を得るまで濃硫酸の50%活性溶液を滴下することによって重合体溶液のpHを調整して得た。

#### 例25

普通に用いられる界面活性剤による本発明の重合体のすきやすさを、それぞれ1%および3%の重合体固形分およびそれぞれ15%および13.4%の活性表面活性剤を含む水溶液を作り、これらの水溶液を30~60分間にわたり室温で混合して試験した。これらの結果を次の表Vに示す。

例26

本発明の重合体の被膜形成特性を2%重合体固形分を含有するエタノール溶液を作って試験した。これらの溶液を25.8℃および35.2%相対湿度で試験した。ガラス板上に、フィルムアブリケーターを用いて0.006インチ厚さの被膜を延伸成形して、被膜を作った。被膜を次に示す基準に従って評価した：

- 被膜の外観 — 清潔さおよび光沢についての視覚的に観察。
- しなやかさ — 被膜のナイフ点で削り落されたことに対する応答。被膜の細かいカールの形成がしなやかさを示し、これに対してチップングが脆さを示す。
- 硬度試験ペンシル セットからペンシルによる被膜のスコアリング(scoring)に耐える能力(柔らかさから硬さへのペンシル硬度: 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H, BHおよび9H)。被膜表面に引掻ききずを生じないペンシル硬度の最高値を表VIに示す。
- 乾燥粘着性 — 被膜表面における指乾状態(何秒間における)を示し、しかる後に粘着性を評価する。
- 湿粘着性 — 生ずる湿気がてのひらから発散することによって、指先を僅かに湿らす。指先をてのひらに約10秒間押し、はなし、ただちに被膜表面に約1秒間置き、

表 V

重合体 例 No.	ラウリル硫酸 アンモニウム		ラウリル硫酸 ナトリウム		ラウレス硫酸 (laureth-sulfate) ナトリウム		ラウリル硫酸 トリエタノール アミン	
	%重合体/%界面活性剤		%重合体/%界面活性剤		%重合体/%界面活性剤		%重合体/%界面活性剤	
	1/15	3/13.4	1/15	3/13.4	1/15	3/13.4	1/15	3/13.4
1	C	C	C	C	C	C	C	C
2	C	C	C	C	C	C	C	C
3	I	I	I	I	I	I	I	I
4	C	C	C	C	C	C	C	C
5	C	C	C	C	C*	C	C	C
6	I	I	I	I	I	I	I	I
8	C	C	C	C	C	C	C	C
10	C	C	C	C	C	C	C	C
12	C	C	C	C	C	C	C	C
14	C	C	C	C	C	C	C	C
15	C	I	C	C	C	C	C	C
16	I	I	C	C	I	C	I	I
17	C	C	C	C	C	C*	C	C
18	I	I	I	I	I	I	I	I

\* 澄んでいない、極めて僅かに濁っていた

C 有意にすぎやすかった I あまりすぎやすくなかった

次いではなす。粘着性を評価する。

- 水滴発生(water spotting) — 3滴の水を被膜上に約0.5インチ間隔で配置する。水滴を通して被膜の外観を澄んでいる、濁りきみ、または曇りきみとして示す。これらの外観を5分間にわたって評価する。被膜が先づ15秒のうちに破壊する場合には、被膜は水に敏感であると評価する。
- 再分散性(redispersion) — 5分間後、水滴の1滴を動かす。再分散のしやすさを調べる。
- 乾燥後の外観 — 水滴が完全に蒸発した後、被膜を清潔さ、平滑さおよび光沢について調べる。

これらの試験において得たデータは、髥化剤用組成物において重合体樹脂が有用であることを示している。

これらの試験の結果を表VIに示す。

表 VI

重合体 例 No.	外 観	しなやかさ	粘 着 性	乾 燥 後 の 外 観	再分散性	乾燥後の外観	ペンシル 硬度
1	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	HB
2	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	H
3	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	HB
4	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	3H
5	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	F
6	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	H
7	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	2H
8	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	F
9	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	H
10	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	F
11	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	H
12	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	F
13	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	H
14	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	3H
15	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	H
16	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	H
17	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	H
18	C, G	F	粘着しない	粘着しない	良好	C	H

C=澄んでいない; G=光沢がある; F=しなやかさがある; 粘着性: v.s.=極めて僅か

## 例27

湿りすきやすさ(wet combability)についての試験を周囲条件下で行った。毛試料を脱イオン水で潤したガラス ビーカー内に10秒間浸し、しかる後に試料を取り出し、圧搾して過剰の水を除去した。次いで、試料を3分間すいて湿り状態での毛のすき引っ張り抵抗(wet comb drag)を調べ、これらの結果を表Ⅶに示す。

次いで、引っ張り試料を本発明の重合体の1%水溶液に1分間浸し、圧搾して過剰の水を除去し3回すき、湿り状態での引っ張り抵抗を調べた。この結果を、また表Ⅶに示す。

最後に、重合体被覆試料を脱イオン水のガラス ビーカー内で30秒間、引き上げたり、浸したり10回繰り返してゆすぎ、次いで脱イオン水の他のガラス ビーカーに移し、ここで30秒間、引き上げたり、浸したり10回繰り返してゆすいだ。次いで、試料を圧搾して過剰の水を除去し、湿り状態での毛のすき引っ張り抵抗を調べ、この結果を表Ⅶに示す。

表 Ⅶ

重合体、 例 No	水に浸した後 の湿りすきや すさ	重合体に浸し た後の湿りす きやすさ	ゆすいだ後 の湿りすき やすさ
1	2	7	6
2	2	6	4
3	1	4	6
4	1	5	6
5	2	5	5
6	2	7	5
8	2	5	4
10	2	7	4
12	1	6	4
14	1	4	7
15	1	5	6
16	2	4	3
17	2	5	4
18	1	5	4
24	2	7	6

上表における評価を次の1~10の範囲で規定した：

## 10 抵抗なし(くしが完全に通る)

- 9 非常に、極めて僅かな抵抗を感じる
- 8 極めて僅かな抵抗を感じる
- 7 僅かな抵抗を感じる
- 6 僅かであるが中程度の抵抗を感じる
- 5 中程度の抵抗を感じる
- 4 中程度からかなりの抵抗を感じる
- 3 かなりの抵抗を感じる
- 2 著しい抵抗を感じる
- 1 極めて著しい抵抗を感じる(くしを通すことができない)

## 例28

ヘアトリートメント配合物における本発明の重合体の特性を評価する試験を二三の重合体について行った。先づ、重合体の水溶液を作り、未処理の毛を表Ⅶに示す条件で試験した。各毛試料を10インチ長さにし、かつ3g重量にし、3試料を各試験に用いた。約1.5mlの重合体溶液を毛に注ぎ、摩擦し、2回すき、次いで1インチの平滑なプラスチック毛ロールにカールさせた。次いで、試料を普通のヘアドライヤーの設定熱まで1時間にもわたり乾燥し、しかる後に毛試料を注意してまっすぐにし、次に規定する数で評価した。これらの試験結果を表Ⅶに示す。

毛の特性 — 規定された評価数値

## A. こわさ

- 1 非常に、極めてやわらかい(自然の毛のよう)
- 2 極めてやわらかい
- 3 やわらかい
- 4 中程度にやわらかい
- 5 僅かにやわらかい
- 6 中程度にこわい
- 7 こわいから中程度にこわい
- 8 こわい
- 9 極めてこわい
- 10 非常に、極めてこわい(ボードのよう)

## B. カール スナップ

- 1 スプリングバックなし(完全にたれさがる)
- 2 極めて乏しいスプリングバック
- 3 乏しいスプリングバック
- 4 並みから乏しいスプリングバック
- 5 並みのスプリングバック
- 6 中程度のスプリングバック
- 7 中程度から良いスプリングバック
- 8 良いスプリングバック

- 9 極めて良いスプリングバック
- 10 優れたスプリングバック（弾性バンドのよう）

C. くし抵抗

- 1 非常に、大きい抵抗（くしを通すことができない）
- 2 大きい抵抗
- 3 かなりの抵抗
- 4 中程度からかなりの抵抗
- 5 中程度の抵抗
- 6 僅かから中程度の抵抗
- 7 僅かな抵抗
- 8 極めて僅かな抵抗
- 9 非常に、極めて僅かな抵抗
- 10 抵抗なし（くしが通り抜ける）

D. < L 残留物

- 1 極めて著しい — 完全に被覆されたくし
- 2 著しい
- 3 くしの両側にかなりフレーキングする
- 4 かなりフレーキングする
- 5 認識できる程度にフレーキングする
- 6 認識できる程度に粉末状
- 7 僅かに認識できる

- 8 極めて僅かに認識できる  
9 非常に、極めて僅かに認識できる  
10 存在しない

### E. 毛残留物

- 1 極めて著しい（毛が全体をおおう）
- 2 著しい
- 3 かなりの程度から著しい
- 4 かなりの程度
- 5 認識できる程度にフレーキングする
- 6 認識できる程度に粉末状
- 7 僅かに認識できる
- 8 極めて僅かに認識できる
- 9 非常に、極めて僅かに認識できる
- 10 存在しない

## F. 極いやすさ

- 1 まっすぐ
- 2 大部分まっすぐ
- 3 開いたカール(open curl)
- 4 部分的に開いたカール
- 5 僅かにはね上がる
- 6 僅かから中程度にはね上がる

- 7 中程度にはね上がる  
8 はね上りおよびスプリング カール  
9 はね上りおよびスプリング カールが十分に固定される  
10 著しく固定される（全カールが短い）

### C. スタテック (static)

- 1 すべて結れていない(fly away) (最初のブラッシング後  
処理できない)
- 2 大部分結れていない
- 3 かなり結れていない
- 4 中程度からかなり結れていない
- 5 中程度結れていない
- 6 僅かから中程度結れていない
- 7 僅か
- 8 極めて僅か
- 9 非常に、極めて僅か
- 10 静的でない(自由な毛の移動がない)

[illegible]

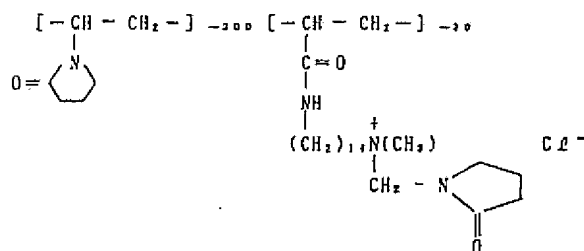
本発明の他の第Ⅳ級化ラクタム／アミノ酸共重合体は上述する第Ⅳ級化VP／DMAPMAA に匹敵しうるヘアおよびスキンに対する利益を与える。

**例29** 1, 2-オキシサチオラン-2, 2-ジオンで100 %第Ⅳ級化したビニルピロリドン／N-[4-(ジエチルアミノ)ブチル]アクリルアミドの製造

機械的攪拌機、滴下漏斗、冷却器および温度計を具えた1ℓ四口丸底フラスコに、500 gの脱イオン水および75 gのVPを装填し、61℃に加熱した。溶液を窒素ガスで半時間にわたり清浄にし、しかる後に45 gの3-(ジエチル-4-アクリルアミドブチル)アミノ)プロパン スルホン酸の内塩および60 gの脱イオン水を添加し、次のように混合した。

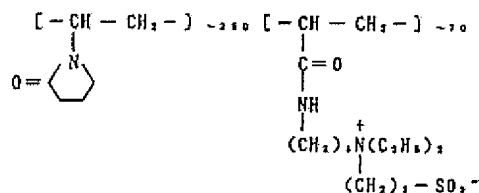
特に、40滴の混合溶液および10滴(0.2 g)の1-ブチルパーオキシビバレートを反応フラスコに添加し、溶液を66℃に加熱し、次いで上記内塩溶液の残部を2.5時間にわたって装填した。添加完了後、5滴(0.1 g)の1-ブチルパーオキシビバレートおよび40 gの脱イオン水を添加した。混合物を3時間にわたり攪拌し、室温に冷却し、次に示すランダム構造を有する100 %第Ⅳ級化生成物を回収した：

3時間にわたり攪拌し、室温に冷却し、次に示すランダム構造を有する第Ⅳ級化生成物を95%収率で回収した：



上述する例は、本発明の特定のおよび好適な例について記載しており、本発明の範囲を逸脱することなく種々変更を加えることができる。例えば、ピロリドニル塩化合物は優れた染髪料均染剤であり、かつ多くの染料に可溶性であることを確めた。重合体における負および正電荷のために、サルトン塩(sulfone salts)はコンディショニング シャンプーにおいて優れた界面活性剤である。また、本発明の他のラクタム共重合体、例えばN-ビニル-γ-プロラクタムおよびN-ビニル-β-メチルピロリドンなどは上述する利益を与える。

# 特表平4-500224 (13)



**例30** N-クロロメチルピロリドンで100 %第Ⅳ級化したビニルピロリドン／N-[14-(ジメチルアミノ)テトラデシル]アクリルアミドの製造

機械的攪拌機、滴下漏斗、冷却器および温度計を具えた1ℓ四口丸底フラスコに、500 gの脱イオン水および75 gのVPを装填し、61℃に加熱した。溶液を窒素ガスで半時間にわたり清浄にし、しかる後に30 gの(14-アクリルアミド テトラデシル)ジメチル-2-オキシピロリジン-1-イル)メチル)アンモニウム クロリドおよび60 gの脱イオン水を添加し、次のように混合した。特に、40滴の混合溶液および10滴(0.2 g)の1-ブチルパーオキシビバレートを反応フラスコに添加し、溶液を66℃に加熱し、次いで残りのN-[14-(ジメチルアミノ)テトラデシル]アクリルアミド溶液を2.5時間にわたって加えた。添加完了後、5滴(0.1 g)の1-ブチルパーオキシビバレートおよび40 gの脱イオン水を添加した。混合物を66℃で

## 国際調査報告

1. CLASSIFICATION BY SUBJECT MATTER		IPC* A61K 7/06, 7/07, 7/08, 7/11, 7/12 // C04F 36/06, 36/10	
2. FIELD SEARCHED		3. DATE OF SEARCH	
4. CLASSIFICATION BY SUBJECT MATTER		5. DATE OF SEARCH	
6. ABSTRACT		7. SUMMARY	
8. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		9. REFERENCES	
U.S., A	2,980,637	Melamed	18 April 1961
U.S., A	4,521,404	Lorenz et al.	04 June 1985
U.S., A	4,057,533	Mort et al.	08 November 1977
U.S., A	2,934,403	Valian	21 October 1975
U.S., A	2,354,360	Valian	04 May 1976
U.S., A	2,344,936	West	21 March 1946

第1頁の続き

@Int. Cl. \*

識別記号

序内整理番号

A 61 K 7/075  
7/08

7038-4C

7038-4C

7038-4C

C 08 F 220/60

MNF

7242-4J

MNH

7242-4J